

(C) WPI / DERWENT

AN - 1981-45231D {25}

CPY - AGEN

DC - C03

FS - CPI

IC - C09K3/00 ; C09K17/00

MC - C04-D02 C12-N08

M1 - [01] V793 V797 P124 P126 P127 M781 R003 M423 M902

PA - (AGEN) AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY

PN - JP56049786 A 19810506 DW198125 000pp

- JP57021550B B 19820508 DW198222 000pp

PR - JP19800061273 19790928; JP19770022770 19770304

XIC - C09K-003/00 ; C09K-017/00

XR - 1978-77291A

AB - J56049786 Polluted soil is treated with a soil reformer composed primarily of diatomaceous earth or acid clay subjected to a silane coupling treatment so that heavy metals e.g. Cu, Zn, Mn, Ni, Hg, Se, Cd, As etc., are collected in the form of non-absorbent ions in plants.

- Soil polluted with heavy metals, partic. Cu, Zn, Mn, Ni, Hg, Se, Cd, As, etc., which are responsible for impeding the growth of crops and polluting edible grains and plants is treated effectively. Pref. the silane coupling agent has active groups reactive with the heavy metals, e.g. ethylmercapto or diethylenediamine gp.

IW - TREAT SOIL POLLUTION HEAVY METAL AGENT COMPRISE DIATOMACEOUS EARTH ACID CLAY SUBJECT SILANE COUPLE AGENT

IKW - TREAT SOIL POLLUTION HEAVY METAL AGENT COMPRISE DIATOMACEOUS EARTH ACID CLAY SUBJECT SILANE COUPLE AGENT

NC - 001

OPD - 1977-03-04

ORD - 1981-05-06

PAW - (AGEN) AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY

TI - Treating soil polluted with heavy metals - using agent comprising diatomaceous earth or acid clay subjected to silane coupling agent

CONDITIONING OF CONTAMINATED SOIL

Patent number: JP56049786
Publication date: 1981-05-06
Inventor: KOBAYASHI RIKIO; NISHI SUEO
Applicant: KOGYO GIKU TSUIN
Classification:
International: C09K17/00; C09K3/00; C09K17/00; C09K3/00; (IPC1-7) C09K3/00; C09K17/00
European:
Application number: JP19800061273 19800509
Priority number(s): JP19800061273 19800509

[Report a data error here](#)**Abstract of JP56049786**

PURPOSE: To condition contaminated soil, by a method wherein a specified metal- capturing agent is mixed with contaminated soil to retain heavy metals contained in the soil as ions which are not supplied to plants. **CONSTITUTION:** A heavy metal-capturing agent consisting of diatomaceous earth or terra abla treated with a silane coupling agent as a soil conditioner is mixed with contaminated soil to collect heavy metals. Said heavy metal-capturing agent is produced by treating diatomaceous earth (or terra abla) with the silane coupling agent.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—49786

⑬ Int. Cl.³
C 09 K 17/00
// C 09 K 3/00

識別記号
1 0 8

庁内整理番号
7003—4H
6526—4H

⑭ 公開 昭和56年(1981)5月6日

発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

⑮ 汚染土壌の改質方法

小金井市貫井北町 3—3—39—43

⑯ 特 願 昭55—61273

⑰ 発 明 者 西末雄

⑱ 出 願 昭52(1977)3月4日

調布市国領町 7—35—10

⑲ 特 願 昭52—22770の分割

⑳ 出 願 人 工業技術院長

㉑ 発 明 者 小林力夫

㉒ 指定代理人 工業技術院化学技術研究所長

明 細 書

1. 発明の名称

汚染土壌の改質方法

2. 特許請求の範囲

汚染土壌中に、土壌改質剤として、シランカップリング処理したけいそう土又は酸性白土からなる重金属捕集剤を混入して、土壌中の重金属を捕集させ、植物に対して非給餌イオンとして保持することを特徴とする汚染土壌の改質方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は汚染土壌の改質法に関するものである。さらに詳しくいうと、本発明は汚染土壌にけいそう土系又は白土系重金属捕集剤を土壌改質剤として混入してその汚染土壌中に含まれる重金属を捕集させ、植物に対し非給餌イオンとして保持することを特徴とする汚染土壌の改質法に関するものである。

重金属汚染は、農作物への被害、人間の健康に悪影響を及ぼすものとして、大きな社会問題を、

日本各地に提起してきたが、一般に重金属による被害は、農作物の生育を阻害し、品質を低下させ、吸収を与える Cu, Zn, Mn, Ni などの一群と、土壌から植物の可食部に移行し、あるレベル以上の含量が人間の健康に直接悪影響をおよぼす Cd, Hg, Se などの一群、及び両者に悪影響を及ぼす As 化合物に大別される。そのうち Cd は、主食となる産米中に移行し、イタイイタイ病との関連性が懸念されるため、社会的影響は一段と大きい。

汚染土壌の改良又は改質法として、現在までのところ、確立された決定的な方法はなく、汚染度合いによって、客土、拵土、土壌改良資材の投与などのほか、水稲栽培条件の検討、品質の選択などの諸方法がとられている。このうちもっとも効果的とされる客土、拵土法は、汚染が下層土まで及んでいる地区では、効果を確実なものとするためには、多量の土壌を移動する必要があるため、施工に多額の経費を必要とする。その上、この方法は、単なる汚染土壌の移動がその本質であるため、

排土中には依然として汚染重金属は存在しており、場合によっては、排土による再公害の可能性も十分憂慮されるなど、根本的にみればかなり問題の多い方法である。したがって、すぐれた土壌改良剤が開発されれば、これらの客土、排土法の問題点は、解決されるはずであるが、いまだそのような土壌改良剤は開発されるに至っていない。

ところで、本発明者らは、工場排水などに微量含まれる重金属類の捕集、除去及び捕集金属の溶離による重金属捕集剤の再生について長い間研究を進めてきた。なかでも、重金属類と結合能をもったメルカプト基、チオカーボニル基やイミノジ酢酸基のような活性基をもった合成高分子や、動植物質、鉱物質など、広範囲な物質の重金属捕集(吸着)能を被捕集金属としてHgを中心検討してきた。そして、これらの重金属捕集剤の溶離、再生において、無機化学的には、重金属のメルカプト化合物などは、塩酸やEDTAによって容易に分解することが知られているので、溶離、再生も容易であると予想されるが、実際は、これに反

し、EDTA以外は全般的に溶離率が悪く、塩酸で十分な溶離率を得るためには、5N程度の高濃度のものが必要であることを見出している。

一方、汚染土壌における農作物の成長障害や、植物の可食部の汚染の原因となる重金属類は、主に可給態イオンとして存在しており、土壌中のCdは、大部分が0.1N程度の塩酸によって溶出されるといわれている。本発明者らは、このことを上記捕集剤によって捕集された重金属類の性質、特に、低濃度の塩酸によつては溶離し難い挙動に併せて考えて、たとえ重金属が存在したとしても、捕集剤に捕集された形では、可給態イオンになりがたいのではないかと考え、もし土壌にこれら重金属捕集剤を添加(混合)することによって土壌中の重金属類を捕集剤で捕集することができれば、たとえ重金属類が土壌中に存在したとしても、植物に悪影響を及ぼす可給態イオンではなくなり、すなわち、植物に対して安定な型に変質することになり、広い意味での重金属汚染土壌改質剤として、これら重金属捕集剤を使用できるのではない

- 3 -

- 4 -

かという点に着目し、種々の物質の、土壌中の重金属捕集能と溶離能についてさらに研究を重ねた結果、けいそう土及び白土をシランカップリング処理したものが土壌中の重金属の非給態化にきわめて効果的であるという知見を得、これに基づいて本発明をなすに至った。

すなわち本発明は、汚染土壌中に、土壌改質剤として、シランカップリング処理したけいそう土又は白土からなる重金属捕集剤を混入して、土壌中の重金属を捕集させ、植物に対して非給態イオンとして保持することを特徴とする汚染土壌の改質法を提供するものである。

本発明において土壌改質剤として用いられるシランカップリング処理したけいそう土又は白土は、例えば次表に示すようにして調製することができる。

第1表 試料の調製法

記号	調 製 法
I 1	けいそう土をシランカップリング剤A-189処理
I 2	けいそう土をシランカップリング剤KBM-603処理
I 3	酸性白土をシランカップリング剤A-189処理

これまで、重金属汚染土壌改質剤としては、石灰類、リン酸資材、ケイ酸鉄、ゼオライトのような無機物や緑肥、鶏ふん、堆肥のような天然有機物などが検討され、そのうちで特に石灰及びリン酸資材が効果的であると報告されているだけであるが、本発明に用いられる土壌改質剤は、これらの石灰やリン酸と全く異なり、重金属捕集率が高く、希塩酸による溶離率が低く、その上植物の生育障害がなく、さらに可食部に有害物質の生成や移行の件をわなないものである。

第1表からわかるように、本発明に用いられる重金属捕集剤は、すでに肥料として使用されたも

- 5 -

- 6 -

のに近い構造のものを用いている。それは、その重金属捕集剤の、特に植物に対する生育障害の回避、及び有害物質の可食部への移行防止を留意したことによるものである。

これらの重金属捕集剤は土壌の構成成分の一つであるけいそう土及び白土をシランカップリング処理したもので、この処理によってI 1, 3はSH基、I 2はNH₂ (アミノ) 基が、それぞれの粒子表面に化学結合によって導入されることになる。

公知のようにシランカップリング剤は、化学反応して水質と結合するシリケート (主としてメチル、エチルエステル) 基と他の活性基を含む有機基からなっており、I 1, 3処理に用いたA-189 (U. C. C. 社製) は有機基にエチルメルカプト (-CH₂-CH₂-SH) 基を、I 2処理に用いたKBM-603 (信越化学社製) はジエチレンジアミン (-CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH₂) 基をもち、これらの基は共に重金属類と結合能をもつため、この処理によって、重金属捕集能は大

- 7 -

の溶解率を示した。

第2表 各試料によるカドミウムの捕集^{*1}と溶解

試料	I 1	I 2	I 3
K ^{*1}	2.4	2.9	7.9
n ^{*2}	0.86	0.75	0.68
溶解率 ^{*3}	11.1	18.3	14.4

*1: 吸着条件, Cd=10ppm (CdSO₄), 試料=50, 100, 250, 500mg, 20℃, 24hrs

*2: Freundlich式 $X/M = KC^{1/n}$, X=捕集Cd量, M=試料量, n=恒数
C=吸着平衡Cd濃度, K=捕集量 (Cd mg/試料g)

*3: 試料250mgのものについて、0.1N HCl, 20℃, 24hrs 後の溶解率

図面に示すように測定結果は各試料とも比較的直線になりやすく捕集量 (吸着量) も全般的に良

- 9 -

1140256-49786(3)

幅に向上する。このような系統のものが、これまで農業用資材として使用された報告はないが、基質が土壌の主成分であり、重金属捕集能をもつ活性基も、化学的結合力によって基質に強固結合されていることから考えて、植物の生育阻害や有害物質の植物体への移行の可能性は少なく、さらに形状その他の諸性質が土壌ときわめて近いため土壌と混合しやすい利点を有する。

前記したようにこれらは、元来水中における重金属捕集剤として開発したものであり、当然のことながら水中における重金属捕集能をもっている。重金属のうちで土壌汚染に関連のあるものとしてCd, Cu, Zn, Pb, Hg, Niその他はAs, Cr等があげられるが、なかでも、Cdは酸液中に移行し、直接人体に影響があるものとして関心の度合いが大きい。次に、Cdを中心に水中における捕集能等を検討した結果を示す。

図面に試料のCdに対する吸着等温線を示し、また第2表にはこの図から求めたFreundlichのK, n 恒数ならびに0.1N塩酸水による捕集Cd

- 8 -

好であった。n値からは、正常な吸着とはいえず化学結合のほか他の結合も複雑に作用しあって、金属の捕集が行なわれているものと思われ、0.1N塩酸による溶解率も全般的にきわめて低い値を示している。もしこれら試料による金属の捕集が、無機化学的に知られている化学結合によるものであれば、無機化学的な常識から考えて、当然0.1N塩酸によっても定量に近い溶解率が得られるものと思われるが、試験の結果では第2表に示すように低い値で、90%以上の溶解率を得るためには塩酸では5N以上の濃厚水溶液が必要である。このように溶解率の低い理由は、正確には判らないが、本発明者らの合成した他の高分子捕集剤や植物質による捕集などでも経験しており、これら試料がほとんど高分子物質であるところから、いわゆる高分子効果が作用したためと考えられる。

上記のCdの場合と同様な測定をZn, Cu, Pb, Hg, Crについても行った。

上述のように、本発明方法によれば、汚染土壌中の重金属を、植物に対し非給離イオンとして土

- 10 -

(第3表続き)

改質剤添加量	10a当り20, 50, 100, 200, 400kg施用
--------	--------------------------------

試験項目としては、玄米中のCd濃度、生育調査(草丈、莖数、稈長、穂長、穂数)、収量(もみ重、玄米重)、土壌pH及び中性塩(1/20 NKC₂)溶出Cd量と玄米中Cdとの関連、土壌中酸化還元電位等を検討したが、以下各項目ごとに結果を示す。

A-2 玄米中のカドミウム濃度

玄米中のCd濃度(ppm)は、各条件とも2試料の平均値をもって示す。

第4表 重金属汚染土壌改質剤施用土壌栽培
玄米中のカドミウム濃度(ppm)
(対照区の玄米中のCd濃度: 1.0 ppm)

施用量 改質剤	20*	50	100	200	400
I 1	0.59	0.67	0.57	0.46	0.59
I 2	0.54	0.62	0.82	0.54	0.58
I 3	0.53	0.59	0.68	0.49	0.51

* kg/10a

項改質剤に保持させることができ、その上植物の生育障害及び有害物質の可食部への移行を防止することができるというすぐれた効果を奏する。

次に、本発明の土壌改質法を適用した場合の水稲栽培試験例を示す。

実施例

〔改質剤による水稲のカドミウム吸収抑制効果〕

A-1 ポット試験

その試験方法、耕種概要を一括して第3表に示す。

第3表 試験方法及び耕種概要

試験方法	1/2000アール、ポット試験、2連割
供試品種	日本晴、ポット当り2本3株植
田植期	昭和48年6月22日
出穂期	昭和48年8月28日
収穫期	昭和48年10月16日
供試土壌	埼玉県稲川市供試土壌(14kg/ポット) CdSO ₄ をCdとして20ppmになるように添加
施肥量	高度化成333号、ポット当り10g施用

-11-

玄米中のCd濃度は、通常、平均値で0.1 ppmあるいはそれ以下で、土壌中のカドミウム含量の増加に比例して増加し、また土壌のCdの形態によっても相違し、この試験で使用した硫酸塩は吸収しやすい部類に属し、対照区で得た玄米中には1.0 ppmのCdを含有する。

この条件下で、改質剤添加区のCd含有量はいづれもそれ以下であった。

現在、Cd含有米は、含有量によって制約を受け、含有量0.4 ppm以下は自主流通米、0.4～1.0 ppm以上は汚染米として廃棄処分せよ禁止された状態にあるが、これら改質剤によって汚染米が生産される土壌で、悪くても凍結米が生産されることになる。

図面および第4表から傾向的には、水中におけるCd捕集能と土壌中Cdの玄米中への移行防止効果とは、比例的な関係にあることがわかる。

A-3 生育概況

稲の生育状態は概して対照区と大差はなかった。

A-4 収量

もみおよび玄米収量ならびに玄米重/もみ重比、玄米重/穂数比について検討した。

もみ重、玄米重とも、改質剤添加区では対照区よりいづれも大きく、前記(II)の生育状況と合せて考えると、改質剤として添加した試料は、生育障害のないことが一層明瞭に確認された。

以上、ポット試験によって、各試料の重金属汚染土壌改質剤としての適否を検討したが、その結果、改質剤として有効であり植物の生育障害なしに使用し得ることがわかった。

4. 図面の簡単な説明

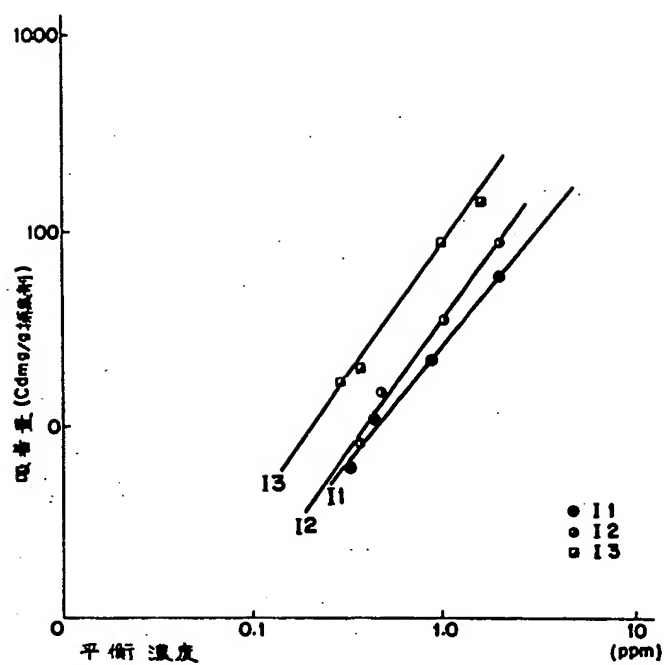
図面は本発明の重金属捕集剤の吸着等温曲線を示すグラフである。

特許出願人 工業技術院長 石坂 誠一

指定代理人 化学技術研究所長 榎 崎 英 男

-13-

-14-



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.